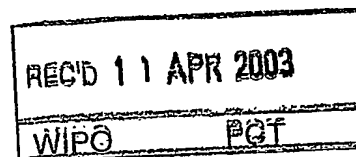


REC 6 PCT/PTO 21 8 JUL 2004
#2



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 01 783.2

Anmeldetag: 17. Januar 2002

Anmelder/Inhaber: Stockhausen GmbH & Co KG, Krefeld/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe

IPC: C 07 C, C 08 F, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

FAUS

VERFAHREN ZUR OXIDATION UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe erhältlich nach diesem Verfahren, die durch dieses Verfahren erhältliche flüssige Phase, die durch dieses Verfahren erhältlichen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, chemische
10 Produkte beinhaltend die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, die Verwendung dieser sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe in chemischen Produkten, die Verwendung von Essigsäure oder eines Salzes der Essigsäure in einem Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere, die durch dieses Verfahren
15 erhältlichen wasserlöslichen oder wasserabsorbierenden Polymere, die Verwendung einer flüssigen Phase zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere, einen Verbund, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, ein durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte beinhaltend das wasserabsorbierende Polymer oder den Verbund sowie
20 die Verwendung des wasserabsorbierenden Polymers oder des Verbunds in chemischen Produkten.

Die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Luftsauerstoff mit Hilfe heterogener oder homogener Katalysatoren ist ein technisch bedeutender Prozess.
25 So werden beispielsweise durch die katalysierte Oxidation von Propylen durch Luft Aceton und Acrylsäure als Produkte erhalten, die bei der Synthese vieler großtechnisch hergestellter Produkte eingesetzt werden. Die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Luftsauerstoff führt allerdings in der Regel zu Produktgemischen. So werden bei der vorstehend genannten Oxidation
30 von Propylen durch Luftsauerstoff neben Aceton und Acrylsäure auch andere,

sauerstoffhaltiger Produkte, beispielsweise Acrolein, Propionsäure, Propionaldehyd, Essigsäure, CO₂, Acetaldehyd oder Methanol erhalten.

5 In der Patentliteratur sind für die Oxidation von Olefinen in technischem Maßstab, sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase, eine Anzahl von Verfahren beschrieben worden. Die Selektivität der Oxidation von Olefinen durch Luftsauerstoff hängt vor allem von den Reaktionsbedingungen und von den eingesetzten Katalysatorsystemen ab.

10 Um vorzugsweise eine allylische Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu erzielen, die im Falle des Propylens vor allem zu Acrylsäure als Hauptprodukt führt, werden im Stand der Technik unterschiedliche Verfahren und auch unterschiedliche, in diesen Verfahren eingesetzte Katalysatorsysteme beschrieben. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand sind von den Edelmetallen Pd-Katalysatoren
15 bevorzugt, um beispielsweise Propylen in Lösemitteln bei milden Reaktionsbedingungen mit guter Ausbeute möglichst selektiv zu Acrylsäure umzusetzen. Allerdings katalysieren Pd-Katalysatoren auch die vinyliche Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die vor allem zu Ketonen, im Falle des Propylens zu Aceton führt. Mittels geeigneter, elektronenziehender Liganden
20 und durch die Wahl bestimmter Lösemittel lässt sich jedoch die Oxidation α -ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Pd in Richtung einer allylischen Oxidation lenken (LYONS J.E., SULD G., HSU Ch.Y., „Homogeneous Heterog. Catal. Proc. Int. Symp. Relat.“, Homogeneous Heterog. Catal., 5th (1986):117-138; TROST B.M., METZNER P.J., J. Am. Chem. Soc., 102 (1980): 3572; KETELEY
25 A.D., BRAATZ J., Chem. Comm. (1968): 169).

Reduziertes Pd katalysiert die Oxidation von Propylen zu Acrylsäure besonders selektiv. Dazu sollte die Reaktionsführung mit einem Propylenüberschuss erfolgen ($O_2/C_3H_6 < 1$). Die Reduktion des Pd-Katalysators vor dem Start der

Reaktion minimiert die Nebenproduktbildung durch vinyllische Oxidation zu Aceton und Essigsäure bereits bei Oxidationsbeginn (EP-A-145467, EP-A-145468 und EP-A-145469). Nachteilig bei dem in diesen Dokumenten beschriebenen Verfahren ist allerdings die geringe Katalysatorleistung von
5 maximal 0,038 g Acrylsäure/g_{pd}/Stunde.

Neben der allylischen Oxidation ist es jedoch auch wünschenswert, die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Richtung einer vinyllischen Oxidation zu lenken. Auf diese Weise lässt sich Aceton aus Propylen herstellen.

10

Technisch wird Aceton beispielsweise in Koproduktion mit Phenol durch die Oxidation von Cumol oder durch die Dehydrierung von Isopropylalkohol hergestellt. Der erstgenannte Prozess weist den Nachteil einer stöchiometrischen Produktion eines Nebenproduktes (Phenol) auf, während bei dem älteren, zweiten
15 Prozess die Dehydrierung wenig effizient verläuft. Neben der Oxidation von Cumol und der Dehydrierung von Isopropylalkohol ist technisch auch die direkte Luftoxidation von Propylen über ein 2-Stufen System mit Pd(II)-Salzen, Cu(II)Cl₂ und Essigsäure (Wacker-Hoechst-Prozess) von Bedeutung. Der Nachteil dieses Prozesses liegt allerdings in der Nutzung einer Mischung von Metallionen als
20 Katalysator, wodurch die Trennung und Zurückgewinnung des Edelmetalls Palladium stark erschwert wird. Außerdem macht die Durchführung der Reaktion unter stark sauren Bedingungen den Einsatz von teuren, korrosionsresistenten Reaktoren nötig. Ein weiterer Nachteil des Wacker-Hoechst-Prozesses liegt im möglichen Mitreißen von Säureresten bei der Abtrennung des organischen
25 Produkts, was zusätzliche Reinigungsschritte nötig macht.

BE 828603 offenbart, dass die Oxidation von Propylen in flüssiger Phase in Richtung einer vinyllischen Oxidation zu Aceton verschoben werden kann, wenn dem Palladiumkatalysator andere Metallzusätze, beispielsweise Heteropolysäuren

des Molybdäns wie etwa $\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{40}$ oder $\text{TeMo}_3\text{V}_3\text{O}_{24}$, zugesetzt werden. Allerdings wurden die in diesem Dokument beschriebenen Versuche bei einem pH von 1,0 durchgeführt und verlangen daher einen säureresistenten Reaktor.

- 5 TROVOG B., MARES F. und DIAMOND S. (J. Am. Chem. Soc. 102 (1980):
6618) beschreiben ein Verfahren zur Oxidation von Propylen mit molekularem
Sauerstoff zu Aceton in Diglyme als Lösemittel, bei dem Cobalt-Nitro-Komplexe
zusammen mit Pd-Precursoren als Kokatalysatoren eingesetzt werden. Der
Nachteil liegt auch hier in der komplizierten Abtrennung und Zurückgewinnung
10 des Edelmetalls Palladium.

Allgemein liegt die erfindungsgemäße Aufgabe darin, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden.

- 15 Ferner besteht die erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren
bereitzustellen, in dem ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch einfache Variation
der Liganden selektiv allylisch oder vinyllisch oxidiert werden können.

- Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur
20 Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Propylen,
bereitzustellen, welches in einer flüssigen Phase unter moderaten Bedingungen
Propylen selektiv zu Acrylsäure oder Aceton umsetzt.

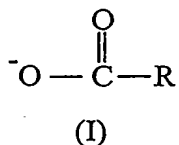
- Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oxidation
25 von Propylen zu Acrylsäure in einer flüssigen Phase bereitzustellen, wobei die
flüssige Phase enthaltend Acrylsäure anschließend ohne vorherige Aufreinigung
zur Herstellung von auf Acrylsäure basierenden Polymeren eingesetzt werden
kann. Durch den Einsatz der flüssigen Phase beinhaltend die Acrylsäure bei der
Herstellung von Polymeren können kosten- und zeitaufwendige
30 Aufkonzentrierungsschritte der Acrylsäure, wie sie bisher üblich sind, vermieden

werden. Diese Aufkonzentrierung der Acrylsäure ist schon deshalb unwirtschaftlich, weil die Acrylsäure bei der Herstellung von Polymeren durch die Lösungspolymerisation oder die inverse Emulsionspolymerisation ohnehin zunächst wieder in Wasser gelöst werden muss.

5

Die vorstehenden Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, ein sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, ein Palladiumkomplex als Katalysator umfassend einen, vorzugsweise zwei, Liganden der Formel (I)

10



worin R ein gesättigter, halogenerter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit bis zu 10 C-Atomen und besonders bevorzugt mit bis zu 5 C-Atomen ist,

und gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer flüssigen Phase basierend auf

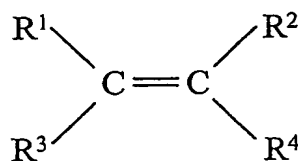
(α1) 10 bis 100 Vol%, vorzugsweise 40 bis 90 Vol% und besonders bevorzugt 50 bis 75 Vol% eines protischen, polaren Lösungsmittels sowie

(α2) 0 bis 90 Vol%, vorzugsweise 10 bis 60 Vol% und besonders bevorzugt 25 bis 50 Vol% eines aprotischen, polaren Lösungsmittels, wobei die Summe der Komponenten (α1) und (α2) 100 Vol% beträgt,

bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C, vorzugsweise in einem Bereich von 45 bis 200°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 120°C und einem Druck in einem Bereich von 1 bis 200 bar, vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 150 bar und besonders bevorzugt in einem Bereich von

10 bis 80 bar miteinander in Kontakt gebracht werden, so dass, vorzugsweise wodurch, eine flüssige Phase beinhaltend sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe erhalten wird.

- 5 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind vorzugsweise Olefine mit 2 bis 60 C-Atomen, die unverzweigt oder verzweigt, einfach oder mehrfach ungesättigt sowie gegebenenfalls substituiert sein können und sich durch die Formel (II)



(II)

- 10 beschreiben lassen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein ggf. verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_8 -
15 Alkenyl, ein Phenylrest oder Naphthylrest sein können oder wobei zwei der Reste R^1 bis R^4 gemeinsam eine Alkylenkette $-(\text{CH}_2)_m-$ mit $m = 3$ bis 10, vorzugsweise 4 bis 9 und besonders bevorzugt 5 bis 8 bilden können, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 entweder ein Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist. Besonders bevorzugte ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in
20 dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propylen, Isobuten, n-Hexen, Hexadiene, insbesondere 1,5 Hexadien, n-Octen, Decen, Dodecen, 1,9-Decadien, 2-Methyl-1-buten, 2,3-Dimethyl-2-buten, 2-Methyl-1-hexen, 1,3-Butadien, 3-Methyl-1,3-butadien, Octadecen, 2-Ethyl-1-buten, Styrol, Cyclopenten, Cyclohexen, 1-Methyl-1-
25 Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclooctadien, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Cyclohexadecadien oder Limonen, wobei Propylen besonders bevorzugt ist.

Als sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Oxidationsmittel eingesetzt, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in der Lage sind, mindestens ein Sauerstoffatom auf den Kohlenwasserstoff zu übertragen. Bevorzugte sauerstoffhaltige Oxidationsmittel sind molekularer Sauerstoff (O_2), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O), wobei O_2 besonders bevorzugt ist. Wird O_2 als Oxidationsmittel eingesetzt, so ist es des Weiteren bevorzugt, dass der Sauerstoff als Gemisch mit einem oder mehreren Inertgasen wie Stickstoff, Argon oder CO_2 oder in Form von Luft eingesetzt wird.

10

Bei dem halogenierten Rest R im Liganden der Palladiumverbindung der Formel (I) handelt es sich vorzugsweise um einen fluorierten verzweigten oder unverzweigten Alkylrest, besonders bevorzugt um einen verzweigten oder unverzweigten Perfluoralkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Pentafluorethyl oder Trifluormethyl. Ein in diesem Zusammenhang besonders bevorzugter Rest R ist die Trifluormethylgruppe ($-CF_3$).

15

Die Herstellung der Palladiumkomplexe erfolgt in der dem Fachmann bekannten Art und Weise, beispielsweise durch Umsetzung eines Salzes eines Anions der Formel (I) mit einem Palladiumsalz, vorzugsweise mit $PdCl_2$, in wässriger Lösung. $Pd(CF_3)_2$ ist kommerziell, beispielsweise von der Firma ACROS, Belgien, erhältlich.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden außer dem Palladium keine weiteren Übergangsmetalle der VIII. Nebengruppe, vorzugsweise keine Übergangsmetalle eingesetzt.

25

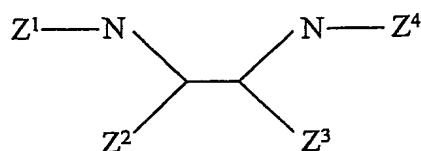
In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Palladiumkomplex neben dem Liganden der Formel (I)

einen organischen Liganden ($X\cap Y$), welcher mindestens zwei Atome X und Y der III., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems aufweist, wobei dieser Ligand über mindestens eines der beiden Atome X und Y an Palladium koordiniert werden kann und wobei mindestens eines dieser Atome Bestandteil
5 eines heterocyclischen, aromatischen Ringsystems ist. Die beiden Atome X und Y können dabei gleich oder verschieden sein. Durch den Einsatz dieses Liganden wird die Selektivität der Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu der Bildung von Ketonen verschoben.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des organischen Liganden ($X\cap Y$) kann dieser über die beiden Atome X und Y als zweizähniger Ligand an Palladium koordiniert werden.

Ein besonders bevorzugter Ligand ($X\cap Y$), der neben dem Liganden der Formel
15 (I) an das Palladium koordiniert sein kann, ist ein organischer Ligand, der 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 26 C-Atome sowie mindestens zwei Atome aus folgenden Hauptgruppen oder Kombinationen von Hauptgruppen des Periodensystems aufweist: III und III, V und V, VI und VI, III und V, III und VI, V und VI, wobei die Kombination V und V besonders bevorzugt ist. Jede der
20 Hauptgruppen bzw. der Kombinationen der Hauptgruppen des Periodensystems stellt dabei eine bevorzugte Ausführungsform eines an den Palladiumkomplexes gebundenen Liganden ($X\cap Y$) dar.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass der Ligand ($X\cap Y$), der neben dem Liganden der
25 Formel (I) an das Palladium koordiniert sein kann, mindestens folgendes Strukturelement (III) mit konjugierten Doppelbindungen aufweist:

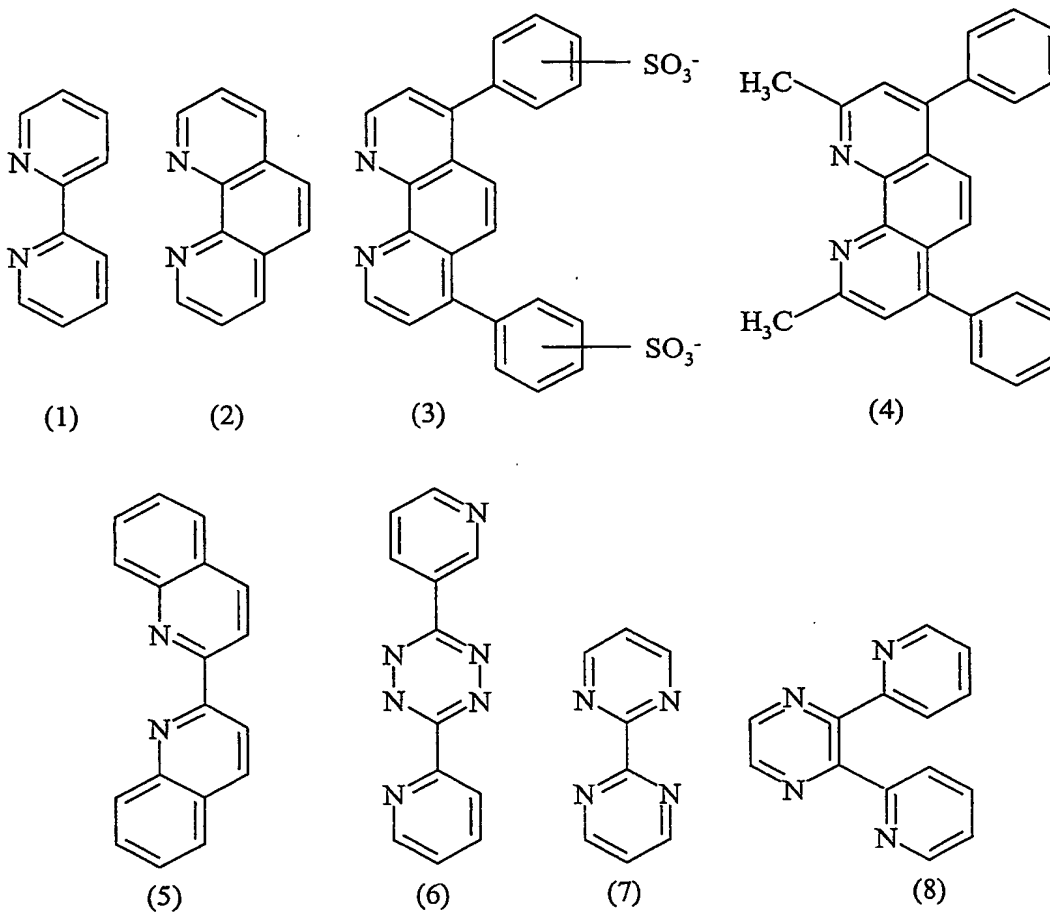


(III)

5 worin mindestens zwei der Reste Z^1 bis Z^4 , vorzugsweise Z^1 und Z^2 , Z^1 und Z^3 , Z^1 und Z^4 , Z^2 und Z^3 , Z^2 und Z^4 sowie Z^3 und Z^4 , wobei Z^1 und Z^2 , Z^2 und Z^3 sowie Z^3 und Z^4 besonders bevorzugt sind, unter Bildung eines aromatischen Ringsystems, vorzugsweise mit 8 bis 30, besonders bevorzugt 8 bis 26 Kohlenstoffatomen, und vorzugsweise 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 5 Ringen, miteinander verbunden sind.

10

In diesem Zusammenhang besonders bevorzugte Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-Bipyridyl (1), o-Phenanthrolin (2), Bathophen-sulfonat (3), Bathocuproin (4), 2,2'-Bichinoyl (5), 3,6-Di-(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (6), 2,2'-Bipyrimidin (7) und 2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin (8), wobei 2,2'-
15 Bipyridyl (1) und Bathophen-sulfonat (3) besonders bevorzugt sind. Hierüber hinaus bevorzugt ist es, das sich die SO_3^- -Gruppen in der Verbindung (3) in para-Position befinden.



Wenn als Katalysator ein Palladiumkomplex umfassend Liganden der Formel (I) eingesetzt wird, so können in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Hilfsstoffe Salze, Kokatalysatoren, weitere Koliganden oder Promotoren eingesetzt werden. Dieses gilt insbesondere, wenn als Katalysator ein Palladiumkomplex umfassend Liganden der Formel (I), jedoch keine organischen Liganden (X \cap Y) eingesetzt wird. Als Salze werden hierbei vorzugsweise KClO₄, NaCl, Cs₂CO₃, Na(CH₃COO) oder Na(CF₃COO) eingesetzt. Als Kokatalysatoren sind Metallzusätze, beispielsweise Cu(BF₄)₂, Ag(CF₃COO), Co(salen), SnSO₄, Fe(acac)₃, Mo(acac)₃, MoO₂(acac)₂, K₂Cr₂O₇, Mn(CH₃COO)₃, Co(CH₃COO)₂, oder

$\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ bevorzugt. Bevorzugte Koliganden sind 18-Krone-6, 15-Krone-5, Hexafluoracetylacetonat, Trifluoracetylacetonat oder Acetylacetonat. Als Promotoren werden vorzugsweise Methyljodid, oder Radikalinitiatoren wie N-Hydroxy-phthalimid (NHPI) eingesetzt.

5

Die Koliganden und Palladium werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einem molaren Verhältnis Koliganden : Palladium in einem Bereich von 20 : 1 bis 4 : 1, besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis in einem Bereich von 12 : 1 bis 8:1 eingesetzt. Die Salze werden vorzugsweise in einer Konzentration in einem Bereich von 0,1 bis 10 mmol/l, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 5 mmol/l, in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die Promotoren liegen in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einer Konzentration in einem Bereich von 0,1 bis 10 mmol/l vor, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 1 mmol/l. Die Kokatalysatoren werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass das molare Verhältnis zwischen dem Metall des Kokatalysators und dem Palladium in einem Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise in einem Bereich von 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 liegt.

Wenn als Katalysator ein Palladiumkomplex umfassend Liganden der Formel (I), jedoch keine weiteren organischen Liganden ($\text{X}\cap\text{Y}$), so wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als Hilfsstoff Essigsäure oder ein Salz der Essigsäure als Hilfsstoff eingesetzt. Als Salz der Essigsäure sind das Natriumsalz und das Kaliumsalz sowie deren Mischungen bevorzugt, wobei das Natriumsalz besonders bevorzugt ist. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass die Essigsäure oder das Salz der Essigsäure in einer solchen Menge eingesetzt werden, dass die CH_3COO -Gruppe in protonierter oder unprotonierter Form in einer Konzentration in einem Bereich von 0,001 bis 100 mmol/l, bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 50 mmol/l und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 10 mmol/l in der flüssigen Phase vorliegt.

Als protisches, polares Lösungsmittel werden im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Wasser, Methanol und Ethanol, Essigsäure, Trifluoressigsäure sowie Mischungen aus mindestens zwei davon eingesetzt, wobei Wasser sowie Mischungen aus Wasser und Trifluoressigsäure in einem Gewichtsverhältnis
5 Wasser/Trifluoressigsäure in einem Bereich von 10:1 bis 1:1, vorzugsweise von 5 : 1 bis 3 : 1 besonders bevorzugt ist.

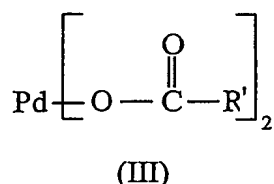
Als aprotische, polare Lösungsmittel werden vorzugsweise Polyethylenglykoldi-
alkylether, Polyethylenglykoldivinylether oder Polyethylenglykolvinylalkylether
10 eingesetzt. Unter diesen bevorzugt sind Diethylenglykoldimethylether, Triethylen-
glykoldimethylether, Diethylenglykolmethylvinylether, Triethylenglykolmethyl-
vinylether, Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglykoldivinylether, Triethylen-
glykoldiethylether, Diethylenglykoldiethylether und Dimethylpropylenharnstoff
(DMPU), wobei Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) besonders bevorzugt
15 ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als flüssige Phase eine Mischung aus Wasser und Diglyme eingesetzt. Es ist in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass Wasser und Diglyme
20 in der flüssigen Phase in einem Gewichtsverhältnis Wasser : Diglyme in einem Bereich von 100.000 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1.000 : 1 bis 1 : 10 und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden.

25 Der pH-Wert der flüssigen Phase liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 12, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 11 und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 10.

Das in Kontakt bringen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, des
30 sauerstoffhaltigen Oxidationsmittels, des Palladiumkomplexes und gegebenenfalls

der Hilfsstoffe erfolgt vorzugsweise dadurch, dass zunächst der Katalysator, gegebenenfalls mit den Hilfsstoffen, in der flüssigen Phase gelöst wird. Wenn der Katalysator neben einem Liganden der Formel (I) den organischen Liganden (X \cap Y) umfasst, so wird der Palladiumkomplex vor dem in Kontakt bringen mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff und dem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel durch Umsetzung einer Palladiumverbindung der Formel (III)



10

wobei der Rest R' die gleiche Bedeutung hat wie der eingangs beschriebene Rest R, mit dem organischen Liganden (X \cap Y) in einem molaren Verhältnis in einem Bereich von 1:5 bis 5:1, vorzugsweise in einem Bereich von 1:2 bis 2:1 und besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 1:1 hergestellt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 80 °C und bei einem Druck in einem Bereich von 1 bis 20 bar. Es ist in diesem Zusammenhang des weiteren bevorzugt, dass die Herstellung der Palladiumkomplexe *in situ* erfolgt. Es ist auch möglich, diesen Palladiumkomplex in einem getrennten Ansatz durch Umsetzung der Palladiumverbindung mit dem organischen Liganden in flüssiger Phase herzustellen und den auf diese Weise hergestellten Palladiumkomplex anschließend in das Reaktionsgefäß, in dem die Oxidation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erfolgt, zu überführen. Dabei entspricht die flüssige Phase, in welcher der Palladiumkomplex hergestellt wird, in ihrer chemischen Zusammensetzung vorzugsweise der flüssigen Phase, in der die Oxidation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erfolgt. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass die oben genannte Palladiumverbindung mit einer Mischung enthaltend mindestens zwei strukturell

20

25

verschiedene organische Liganden ($X \cap Y$) zur Herstellung eines Palladiumkomplexes umgesetzt wird.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Palladiumkomplex auf einem Träger immobilisiert und der mit dem Palladiumkomplex immobilisierte Träger anschließend in die flüssige Phase eingebracht. Als Träger werden vorzugsweise Aluminiumhydroxid, Kieselsäuregel, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Bimsstein, Zeolithe, Zinnoxide, vorzugsweise SnO_2 , Titanoxide, vorzugsweise TiO_2 , oder Aktivkohle eingesetzt. Das Immobilisieren des Palladiumkomplexes erfolgt vorzugsweise durch Eintauchen des Trägers in eine Lösung enthaltend den Palladiumkomplex oder durch Imprägnieren des Trägers mit einer Lösung enthaltend den Palladiumkomplex bei einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 150°C und einem Druck in einem Bereich von 5 bis 100 bar. Es ist weiterhin möglich, den Katalysator über geeignete, an einem der Liganden befindliche funktionelle Gruppen an einen Träger chemisch zu binden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Palladiumkomplex in einer Konzentration in einem Bereich von 0,001 bis 100 mmol/l, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 10 mmol/l und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0.1 bis 1 mmol/l in der flüssigen Phase vor.

Wenn das sauerstoffhaltige Oxidationsmittel H_2O_2 ist, so wird dieses zusammen mit dem Katalysator bzw. dem auf einem Träger immobilisierten Katalysator der flüssigen Phase zugesetzt. Wenn das sauerstoffhaltige Oxidationsmittel gasförmig ist, so wird dieses zusammen mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff unter Druck mit der flüssigen Phase, enthaltend den Palladiumkomplex und gegebenenfalls die Hilfsstoffe, vorzugsweise unter kräftigem Rühren der flüssigen Phase, in Kontakt gebracht und auf die entsprechende Reaktionstemperatur

erhitzt. In großtechnischem Maßstab kann das in Kontakt bringen der flüssigen Phase mit dem gasförmigen, sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel beispielsweise in einem Rieselbett mit Sprudelphase erfolgen. In jedem Falle hat das in Kontakt bringen der flüssigen Phase mit dem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in einer
5 solchen Weise zu erfolgen, dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff durch das sauerstoffhaltige Oxidationsmittel unter Bildung eines sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffs oxidiert wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird
10 der Palladiumkomplex, bevor er die Oxidation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes katalysiert, zunächst durch Reduktion aktiviert, vorzugsweise zur Erhöhung der Selektivität der Oxidationsreaktion. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Reduktion des Palladiumkomplexes durch Wasserstoffgas. Dazu wird das Wasserstoffgas vor dem Oxidationsmittel,
15 vorzugsweise unter einem Druck in einem Bereich von 1 bis 20 bar und einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 80°C in einem Druckgefäß unter Rühren mit dem vorzugsweise in der wässrigen Phase gelöst oder dispergierten Palladiumkomplex in Kontakt gebracht.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Reduktion des Palladiumkomplexes durch den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Dazu wird dieser mit dem Oxidationsmittel in einem molaren Verhältnis ungesättigter Kohlenwasserstoff / Oxidationsmittel >1 , vorzugsweise >2 und besonders bevorzugt >3 in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die Reduktion des
25 Pd-Katalysators mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff vor dem Start der Reaktion minimiert die vinyllische Oxidation zum Keton bereits bei Reaktionsbeginn.

Die Dauer des in Kontakt bringens des ungesättigten Kohlenwasserstoffes, des
30 sauerstoffhaltigen Oxidationsmittels und des Palladiumkomplexes unter den

eingangs beschriebenen Bedingungen hängt von den einzelnen Verfahrensparametern, insbesondere von den eingesetzten Eduktmengen ab. Die Reaktion erfolgt unter den angegebenen Bedingungen jedoch mindestens solange, bis eine ausreichende Menge des eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise mindestens 10%, besonders bevorzugt mindestens 20% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 70% konvertiert, das heißt durch das Oxidationsmittel oxidiert worden ist, wobei das Ausmaß der Konvertierung nach dem hierin beschriebenen Testverfahren bestimmt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die einzelnen Komponenten für mindestens eine Stunde, besonders bevorzugt für mindestens 2 Stunden unter den Verfahrensbedingungen in Kontakt gebracht. Die Reaktion wird vorzugsweise dadurch beendet, dass das in Kontakt bringen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit der Palladiumverbindung in der flüssigen Phase unter dem eingangs genannten Druck beendet wird, vorzugsweise durch Druckausgleich zwischen dem Reaktionsgefäß und der Umgebung.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator ein Palladiumkomplex eingesetzt wird, der Liganden der Formel (I) umfasst, jedoch keine weiteren organischen Liganden ($X \cap Y$), so wird als Reaktionsprodukt in einem erhöhten Maße, vorzugsweise mit einer gemäß der hierin beschriebenen Methode bestimmten Selektivität in einem Bereich von 10 bis 99%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 75% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 29 bis 53% die entsprechende α, β -ungesättigte Carbonsäure enthalten, vorausgesetzt, mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 entspricht einer Methylgruppe. Im Falle des Propylens wird demnach bei Verwendung eines derartigen Palladiumkomplexes mit hoher Selektivität vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 99%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 75% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 29 bis 53% Acrylsäure erhalten. Es ist in diesem Zusammenhang des weiteren bevorzugt, dass der gemäß

den hierin beschriebenen Methoden bestimmte Wert der spezifischen Katalysatorleistung (=SKL-Wert) für die Synthese der α,β -ungesättigten Carbonsäure aus dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff, vorzugsweise für die Synthese von Acrylsäure aus Propylen, mindestens 1 g/g_{Pd}/h, besonders bevorzugt mindestens 100 g/g_{Pd}/h und darüber hinaus bevorzugt mindestens 1.000 g/g_{Pd}/h beträgt, wobei vorzugsweise ein SKL-Wert von 10.000 g/g_{Pd}/h nicht überschritten wird.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator ein Palladiumkomplex eingesetzt wird, der als Liganden sowohl einen Liganden der Formel (I) als auch den organischen Liganden (X \cap Y) umfasst, so wird als Reaktionsprodukt in einem erhöhten Maße, vorzugsweise mit einer gemäß der hierin beschriebenen Methode bestimmten Selektivität in einem Bereich von 60 bis 90%, vorzugsweise in einem Bereich von 65 bis 85% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 80% die entsprechende Carbonylverbindung erhalten, vorausgesetzt, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ entspricht einem Wasserstoffatom. Im Falle des Propylens wird demnach bei Verwendung eines derartigen Palladiumkomplexes mit hoher Selektivität vorzugsweise in einem Bereich von 60 bis 90%, vorzugsweise in einem Bereich von 65 bis 85% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 80% Aceton erhalten. Es ist in diesem Zusammenhang des weiteren bevorzugt, dass der gemäß den hierin beschriebenen Methoden bestimmte SKL-Wert für die Synthese der Carbonylverbindung aus dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff, vorzugsweise für die Synthese von Aceton aus Propylen, mindestens 1 g/g_{Pd}/h, besonders bevorzugt mindestens 100 g/g_{Pd}/h und darüber hinaus bevorzugt mindestens 1000 g/g_{Pd}/h beträgt, wobei vorzugsweise ein SKL-Wert von 10.000 g/g_{Pd}/h nicht überschritten wird.

Die Erfindung betrifft des Weiteren die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen oxidierten Kohlenwasserstoffe.

Die Erfindung betrifft auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche
5 flüssige Phase enthaltend oxidierten Kohlenwasserstoffe.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen oxidierten Kohlenwasserstoffe in chemischen Produkten, vorzugsweise in Fasern, Folien und wasserabsorbierenden Polymergebilden, die
10 vorzugsweise bei der Herstellung von Hygieneartikeln wie Windeln und anderen Inkontinenzprodukten sowie Damenbinden Einsatz finden.

Die Erfindung betrifft außerdem chemische Produkte beinhaltend die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen oxidierten Kohlenwasserstoffe, wobei
15 als chemische Produkte die vorstehend genannten chemischen Produkte bevorzugt sind.

Des Weiteren betrifft die Erfindung die vorstehend beschriebenen, reduzierten Palladiumkomplexe sowie deren Verwendung zur Oxidation ungesättigter
20 Kohlenwasserstoff in flüssiger Phase.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Essigsäure oder eines Salzes der Essigsäure in dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei als Katalysator ein Palladiumkomplex umfassend einen Liganden der Formel (I), jedoch keine
25 weiteren organischen Liganden ($X \cap Y$) eingesetzt wird,

($\delta 1$) zur Erhöhung des SKL-Wertes des Palladiumkomplexes bei der Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise bei der Oxidation von Propylen, oder

($\delta 2$) zur Erhöhung der Selektivität der Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise von Propylen.
30

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung der Essigsäure oder des Salzes der Essigsäure ergeben sich aus folgenden Verwendungen oder Kombinationen von Verwendungen: 81, 82, 8182.

- 5 Als Salze der Essigsäure und Liganden der Formel (I) sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, die bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben wurden. Die Herstellung des Palladiumkomplexes erfolgt vorzugsweise in der Art, wie sie im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen
- 10 Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde.

- Vorzugsweise wird unter der Erhöhung des SKL-Wertes (81) die Erhöhung des SKL-Wertes im Vergleich zum SKL-Wert der Oxidation eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit dem gleichen Palladiumkomplex, jedoch in Abwesenheit
- 15 der Essigsäure oder des Salzes der Essigsäure, verstanden. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass die Erhöhung des SKL-Wertes mindestens 20%, bevorzugt mindestens 30%, jeweils bezogen auf den SKL-Wert in Abwesenheit der Essigsäure oder des Salzes der Essigsäure, beträgt.

- 20 Unter der Erhöhung der Selektivität (82) wird vorzugsweise die Erhöhung der Selektivität im Vergleich zur Selektivität der Oxidation eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit dem gleichen Palladiumkomplex, jedoch in Abwesenheit der Essigsäure oder des Salzes der Essigsäure, bei gleichem Umsatz, also bei gleicher Konvertierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes, verstanden. Es ist
- 25 in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass die Erhöhung der Selektivität mindestens 50%, bevorzugt mindestens 100%, jeweils bezogen auf die Selektivität in Abwesenheit der Essigsäure oder des Salzes der Essigsäure, beträgt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere, wobei in einer flüssigen Phase, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei dem als Katalysator ein Palladiumkomplex umfassend Liganden der Formel (I), vorzugsweise jedoch keine weiteren organischen Liganden ($X \cap Y$) eingesetzt wird, die in der flüssigen Phase als sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoff enthaltene α, β -ungesättigte Carbonsäure polymerisiert wird und das so erhaltene wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymer anschließend gegebenenfalls getrocknet und zerkleinert wird.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere wird als flüssige Phase diejenige flüssige Phase eingesetzt, die durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhältlich ist, bei dem als flüssige Phase Wasser oder eine Mischung aus Wasser und Diglyme, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis Wasser : Diglyme in einem Bereich von 10.000 : 1 bis 100 : 1, und als ungesättigter Kohlenwasserstoff Propylen eingesetzt wird. Bei der flüssigen Phase handelt es sich demnach vorzugsweise um eine wässrige Acrylsäurelösung.

20

Als Liganden der Formel (I) sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, die bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben wurden. Die Herstellung des Palladiumkomplexes umfassend Liganden der Formel (I) erfolgt vorzugsweise in der Art, wie sie im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde.

25

Es ist weiterhin bevorzugt, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere die in der flüssigen Phase enthaltene α, β -ungesättigte Carbonsäure mit weiteren, mit der α, β -

30

ungesättigten Carbonsäure polymerisierbaren Monomeren copolymerisiert wird. Bei diesen Monomeren handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ($\beta 1$) ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, ($\beta 2$) ethylenisch ungesättigten, mit ($\beta 1$) copolymerisierbaren Monomeren, sowie ($\beta 3$) Vernetzern.

Die ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\beta 1$) sowie die α, β -ungesättigte Carbonsäure, die in der durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffen erhältlichen flüssigen Phase enthalten ist, können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\beta 1$) und die α, β -ungesättigte Carbonsäure zu mindestens 25 Mol%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-90 Mol% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere ($\beta 1$) und der α, β -ungesättigten Carbonsäure kann vor auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

25

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\beta 1$), die neben der in der durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhältlichen flüssigen Phase enthaltenen α, β -ungesättigten Carbonsäure eingesetzt werden können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, β -

Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tricarboxyethylen und
5 Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure besonders bevorzugt sind.

Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\beta 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte
10 ungesättigte Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere bevorzugt.

Ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacryli-
15 sche Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat und, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure. Als (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäure ist 2-Acrylamido-
20 2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

Ferner sind ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren, Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren,
25 phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\beta 1$) sind vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form,
30 beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethyl-

aminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\beta 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniummethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamidoalkyldialkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Tremethylammoniumethyl(meth)acrylat-Chlorid oder (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumsulfat bevorzugt.

Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\beta 1$) copolymerisierbare Monomere ($\beta 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

Mögliche (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid. Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\beta 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\beta 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Me-

thyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat, sowie Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt.

- Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\beta 3$) sind Verbindungen, die mindestens
- 5 zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\beta 1$) oder ($\beta 2$) in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können (Vernetzerklasse II),
- 10 Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\beta 1$) oder ($\beta 2$) in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder polyvalente Metallkationen
- 15 (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\beta 1$) oder ($\beta 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen
- 20 der Vernetzerklasse IV eine Vernetzung der Polymere durch Kondensationsreaktion der funktionellen Gruppen (Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\beta 1$) oder ($\beta 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend eine
- 25 Vernetzung des Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppe als auch durch Kondensationsreaktion zwischen der funktionellen Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\beta 1$) oder ($\beta 2$).

Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester, die beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyaminens, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethyltetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I sind des Weiteren Polyvinylverbindungen, Poly(meth)allylverbindungen, (Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366 und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Cyclopentandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamide, beispielsweise N-Methyl-di(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylidenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-hydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylenbis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Benzylidindi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2,

Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkandiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von Diethyl(meth)allylaminomethyl(meth)acrylatammoniumchlorid, Vinyl(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di(meth)allylmalat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintri(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandioldi(meth)acrylat, Tri(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\beta 1$) oder ($\beta 2$), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren ($\beta 1$), reagieren können. Bei diesen funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

- 10 Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Polyethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol,
- 15 Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin,
- 20 Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidylether-Verbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentarerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phtahlsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylether, 1,4-Phenylen-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethyldiethylen-
- 25

harnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α -Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilikate bevorzugt.

Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide, oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungsklasse IV verwendet.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung
5 wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen eingesetzt: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV.

10 Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Verfahren, in denen als Vernetzer ein beliebiger der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I eingesetzt wird. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer bevorzugt. In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallyl-
15 ammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

Die vorstehend genannten Monomere und Vernetzer werden vor der Polymerisation der flüssigen Phase, die durch das erfindungsgemäße Verfahren
20 zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhältlich ist und die α,β -ungesättigte Carbonsäure als sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen enthält, gegebenenfalls mit weiteren Adjuvantien (β_4) zugesetzt. Als Adjuvantien (β_4) sind in diesem Zusammenhang Stellmittel, Geruchsbinder, oberflächenaktive Mittel oder Antioxidantien bevorzugt. Diese Adjuvantien (β_4) können jedoch auch
25 nach der Polymerisation der flüssigen Phase zugesetzt werden oder aber nach der Trocknung und Zerkleinerung der Polymere mit diesen vermischt werden. Das wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymer lässt sich durch verschiedene Polymerisationsweisen herstellen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation
30 und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen. Bevorzugt wird die

- Lösungspolymerisation durchgeführt. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften
- 5 beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.
- 10 Polymerisationsinitiatoren können in der flüssigen Phase gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen sowie die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz
- 15 wasserlöslicher Katalysatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden. Unter diesen Mischungen sind die aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat bevorzugt, die in jedem denkbaren Mengenverhältnis eingesetzt werden können. Geeignete organische Peroxide sind vorzugsweise Acetylacetonperoxid,
- 20 Methylethylketonperoxid, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Amylperpivalat, t-Butylperpivalat, t-Butylperneohehexonat, t-Butylisobutytrat, t-Butylper-2-ethylhexenoat, t-Butylperisononanoat, t-Butylpermaleat, t-Butylperbenzoat, t-Butyl-3,5,5-tri-methylhexanoat und Amylperneodekanoat. Weiterhin sind als Polymerisationsinitiatoren bevorzugt: Azo-Verbindungen, wie
- 25 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Verbindungen werden in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Mol-%, jeweils bezogen
- 30 auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidische Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente vorzugsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Manose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfat, -thiosulfat, -hyposulfit oder -sulfid, 5 Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise wird als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit verwendet. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren wird $1 \cdot 10^{-5}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des 10 Redoxkatalysators und $1 \cdot 10^{-5}$ bis 5 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators eingesetzt. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators, oder in Ergänzung zu diesem, können ein oder mehrere, vorzugsweise wasserlösliche, Azoverbindungen verwendet werden.

15 Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Redoxsystem bestehend aus Wassertstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. Allgemein ist er erfindungsgemäß Azoverbindungen als Initiatoren bevorzugt, wobei Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid besonders bevorzugt ist. In der Regel wird die Polymerisation mit den Initiatoren in einem 20 Temperaturbereich von 30 bis 90°C initiiert.

Eine andere Möglichkeit zur erfindungsgemäßen Herstellung wasserabsorbierender Polymere besteht darin, zunächst unvernetzte, insbesondere lineare Polymere, vorzugsweise auf radikalischem Wege aus der α, β -ungesättigten 25 Carbonsäure und gegebenenfalls den vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\beta 1$) bzw. ($\beta 2$) herzustellen und diese dann mit vernetzend wirkenden Reagenzien ($\beta 3$), vorzugsweise denen der Klassen II und IV, umzusetzen. Diese Variante wird vorzugsweise dann eingesetzt, wenn die wasserabsorbierenden Polymeren zunächst in formgebenden Verfahren, 30 beispielsweise zu Fasern, Folien oder anderen Flächengebilden, wie Geweben,

Gewirken, Gespinsten oder Vliesen verarbeitet und in dieser Form vernetzt werden sollen.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere werden zusätzlich zu der α,β -ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise der Acrylsäure, sowie gegebenenfalls zu den weiteren Monomeren ($\beta 1$), ($\beta 2$) und Vernetzern ($\beta 3$) wasserlösliche Polymere ($\beta 5$) einpolymerisiert. Bei diesen wasserlöslichen Polymeren ($\beta 5$) handelt es sich vorzugsweise um teil- oder vollverseiften Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere ($\beta 5$) sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen. In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die wasserlöslichen oder wasserabsorbierenden Polymere nach ihrer Trocknung und Zerkleinerung mit den vorstehend beschriebenen wasserlöslichen Polymeren ($\beta 5$) vermischt, wobei zum Vermischen die dem Fachmann bekannten Mischaggregate verwendet werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die in der durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhältlichen flüssigen Phase enthaltene α,β -ungesättigte Carbonsäure, die Monomere ($\beta 1$) und ($\beta 2$), die Vernetzer ($\beta 3$), die Adjuvantien ($\beta 4$) sowie die wasserlöslichen Polymere ($\beta 5$) in einer solchen Menge eingesetzt, dass das durch das Verfahren erhältliche wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymer auf

- (γ 1) 0,1 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% der Monomeren (β 1) oder der α,β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Mischungen,
- (γ 2) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% der Monomeren (β 2),
- (γ 3) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% der Vernetzer (β 3),
- (γ 4) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% der Adjuvantien (β 4), sowie
- (γ 4) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% der wasserlöslichen Polymere (β 5) basiert, wobei die Summe der Gewichtsmengen (γ 1) bis (γ 5) 100 Gew.-% beträgt.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die α,β -ungesättigte Carbonsäure, die Monomere (β 1) und (β 2), die Vernetzer (β 3), die Adjuvantien (β 4) sowie die wasserlöslichen Polymere (β 5) in einer solchen Menge eingesetzt, dass das wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht, die zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der carboxylatgruppenhaltigen Monomere, auf diejenigen α,β -ungesättigten Carbonsäuren basieren, die vor der Polymerisation in der durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhältlichen flüssigen Phase als oxidierte Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Es ist in diesem Zusammenhang besonders bevorzugt, dass das wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure, besteht, die zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu

mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Acrylsäure, auf derjenigen Acrylsäure basiert, die vor der Polymerisation in der durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhältlichen flüssigen Phase als oxidiert Kohlenwasserstoff enthalten war, wobei
5 die Acrylsäure vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert ist.

In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die α,β -ungesättigte Carbonsäure, die Monomere ($\beta 1$) und
10 ($\beta 2$), die Vernetzer ($\beta 3$), die Adjuvantien ($\beta 4$) sowie die wasserlöslichen Polymere ($\beta 5$) in einer solchen Menge eingesetzt, dass bei dem entstehenden Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise
15 Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in der Literatur als „Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers“ (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der
20 Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von
25 Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere
30 Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline,

Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melanin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die flüssige Phase die α,β -ungesättigte Carbonsäure in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase, enthält. Sollte die durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhaltene flüssige Phase die α,β -ungesättigte Carbonsäure in einer Menge enthalten, die außerhalb des vorstehend beschriebenen Bereiches liegt, so kann die flüssige Phase vor der Polymerisation gegebenenfalls durch Zusatz von Wasser verdünnt oder aber aufkonzentriert werden, wobei das Aufkonzentrieren vorzugsweise durch Destillation erfolgt.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere der Palladiumkomplex vor der Polymerisation von der flüssigen Phase beinhalten die α,β -ungesättigten Carbonsäuren, die durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten wurde, abgetrennt wird. Das Abtrennen des Palladiumkomplexes erfolgt dabei vorzugsweise durch Filtration der flüssigen Phase oder durch chromatographische Aufreinigungsschritte, wobei die Filtration der flüssigen Phase besonders bevorzugt ist.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere wird die in der flüssigen Phase enthaltene α,β -ungesättigte Carbonsäure vor der Polymerisation nicht aufkonzentriert. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere wird die flüssigen Phase in unbehandelter Form zur erfindungsgemäßen Herstellung der wasserlöslichen oder wasserabsorbierenden Polymere eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere wird der Aussenbereich der Polymere nach der Trocknung und Zerkleinerung der Polymere mit einem Vernetzungsmittel in Kontakt gebracht, so dass, vorzugsweise wodurch, der Aussenbereich einen höheren Vernetzungsgrad als der Innenbereich besitzt, so dass sich vorzugsweise eine Kern-Schale-Struktur ausbildet. Weiterhin ist es in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass der Innenbereich einen grösseren Durchmesser als der Aussenbereich besitzt. Als Vernetzungsmittel (sogenannte Nachvernetzer) sind dabei die Vernetzer der Vernetzerklassen II und IV bevorzugt. Besonders bevorzugt als Nachvernetzer ist Ethylencarbonat.

Die Erfindung betrifft außerdem die durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere erhältlichen wasserlöslichen oder wasserabsorbierenden Polymere.

In einer bevorzugten Ausführungsform der wasserabsorbierenden Polymere weisen dieses mindestens eine der folgenden Eigenschaften auf

- (A) maximale Aufnahme von 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 in einem Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt von 15 bis 500 und besonders bevorzugt von 20 bis 300 ml/g,
- (B) der mit 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil gemäß ERT 470.1-99 beträgt weniger als 30, bevorzugt weniger als 20 und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.%, bezogen auf das unbehandelte absorbierende Polymergebilde,
- (C) die Schwellzeit zum Erreichen von 80 % der maximalen Absorption von 0,9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 liegt im Bereich von 0,01 bis 180, bevorzugt von 0,01 bis 150 und besonders bevorzugt von 0,01 bis 100 min.,

- (D) die Schüttdichte gemäss ERT 460.1-99 liegt im Bereich von 300 bis 1000, bevorzugt 310 bis 800 und besonders bevorzugt 320 bis 700 g/l,
- (E) der pH-Wert gemäss ERT 400.1-99 von 1 g des unbehandelten absorbierenden Polymergebildes in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 7,5,
- (F) CRC gemäss ERT 441.1-99 im Bereich von 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 60 g/g,
- (G) AAP gemäss ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,3 psi im Bereich von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 g/g.

10

Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen wasserabsorbierenden Polymers dar. Weiterhin als erfindungsgemässe Ausführungsformen besonders bevorzugt sind Polymere, welche die nachfolgend als Buchstaben oder Buchstabenkombinationen dargestellten Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen aufweisen: A, B, C, D, E, F, G, AB, ABC, ABCD, ABCDE, ABCDEF, ABCDEFG, BC, BCD, BCDE, BCDEF, BCDEFG, CD, CDE, CDEF, CDEFG, DE, DEF, DEFG, EF, EFG, FG.

20

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer flüssigen Phase enthaltend eine α,β -ungesättigte Carbonsäure, vorzugsweise einer wässrigen Acrylsäurelösung, erhältlich durch das erfindungsgemässe Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere.

25

Weiterhin betrifft die Erfindung einen Verbund, beinhaltend ein durch das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymere erhältliches wasserabsorbierendes Polymer und ein Substrat. Es ist bevorzugt, dass das wasserabsorbierende Polymer und das Substrat miteinander fest

30

verbunden sind. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt.

- 5 Erfindungsgemäss sind als Verbund Dichtmaterialien, Kabel, absorbierende Cores sowie diese enthaltende Windeln und Hygieneartikel bevorzugt.

- Bei den Dichtungsmaterialien handelt es sich vorzugsweise um wasserabsorbierende Filme, worin das erfindungsgemäße, wasserabsorbierende
- 10 Polymer in einer Polymermatrix oder Fasermatrix als Substrat eingearbeitet ist. Dieses erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das wasserabsorbierende Polymer mit einem die Polymer- oder Fasermatrix bildenden Polymer (Pm) gemischt und anschliessend durch gegebenenfalls thermische Behandlung verbunden wird. Für den Fall, dass das absorbierende Gebilde als Faser eingesetzt wird, können daraus
- 15 Garne gewonnen werden, die mit weiteren aus einem anderen Material bestehenden Fasern als Substrat versponnen und dann beispielsweise über Verweben oder Verstricken miteinander verbunden werden oder direkt, d. h. ohne mit weiteren Fasern versponnen zu werden, verbunden werden. Typische Verfahren hierzu sind bei H. Savano et al., International Wire & Cabel
- 20 Symposium Proceedings 40,333 bis 338 (1991); M. Fukuma et al., International Wire & Cabel Symposium Proceedings, 36,350 bis 355 (1987) und in US 4,703,132 beschrieben. Diese Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

- 25 In der Ausführungsform, in der der Verbund ein Kabel ist, kann das erfindungsgemäße, wasserabsorbierende Polymer als Teilchen direkt, vorzugsweise unter der Isolierung des Kabels eingesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das wasserabsorbierende Polymer in Form von quellbaren, zugfesten Garnen eingesetzt werden. Gemäss einer anderen
- 30 Ausführungsform des Kabels kann das wasserabsorbierende Polymer als

quellbarer Film eingesetzt werden. Wiederum in einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das wasserabsorbierende Polymer als feuchtigkeitsabsorbierende Seele in der Mitte des Kabels eingesetzt werden. Das Substrat bildet im Fall des Kabels alle Bestandteile des Kabels, die kein wasserabsorbierendes Polymer enthalten. Hierunter fallen die in dem Kabel eingebauten Leiter, wie elektrische Leiter oder Lichtleiter, optische bzw. elektrische Isoliermittel sowie Bestandteile des Kabels, die die mechanische Beanspruchbarkeit des Kabels gewährleisten, wie Geflechte, Gewebe oder Gewirke aus zugfesten Materialien wie Kunststoffen und Isolierungen aus Gummi oder anderen Materialien, die die Zerstörung der Aussenhaut des Kabels verhindern.

Wenn der Verbund ein absorbierendes Core ist, ist das erfindungsgemäße, wasserabsorbierende Polymer in ein Substrat eingearbeitet. Für Cores kommen als Substrat überwiegend aus Cellulose bestehende, vorzugsweise faserförmige Materialien in Betracht. In einer Ausführungsform des Cores ist das wasserabsorbierende Polymer in einer Menge im Bereich von 10 bis 90, bevorzugt von 20 bis 80 und besonders bevorzugt von 40 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Core, eingearbeitet. In einer Ausführungsform des Cores ist das wasserabsorbierende Polymer als Teilchen in das Core eingearbeitet. In einer anderen Ausführungsform des Cores ist das wasserabsorbierende Polymer als Faser in das Core eingearbeitet. Das Core kann zum einen durch ein sogenanntes Airlaid-Verfahren oder durch ein sogenanntes Wetlaid-Verfahren hergestellt werden, wobei ein gemäss dem Airlaid-Verfahren hergestelltes Core bevorzugt ist. In dem Wetlaid-Verfahren werden die Fasern oder Teilchen aus wasserabsorbierendem Polymer zusammen mit weiteren Substratfasern und einer Flüssigkeit zu einem Vlies verarbeitet. In dem Airlaid-Verfahren werden die Fasern oder Teilchen aus wasserabsorbierendem Polymer und die Substratfasern im trockenen Zustand zu einem Vlies verarbeitet. Weitere Einzelheiten zu Airlaid-Verfahren sind in US 5,916,670 sowie US 5,866,242 und zu Wetlaid-Verfahren in

US 5,300,192 beschrieben, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird und als Teil der Offenbarung gilt.

5 In dem Wetlaid- und Airlaid-Verfahren können neben den wasserabsorbierenden Polymerfasern oder Teilchen und den Substratfasern noch weitere geeignete, dem Fachmann bekannte Hilfsmittel eingesetzt werden, die zur Verfestigung des aus diesem Verfahren gewonnenen Vlieses beitragen.

10 In der Ausführungsform, in der der Verbund eine Windel ist, stellen die Bestandteile der Windel, die von dem erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymer verschieden sind, das Substrat des Verbundes dar. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Windel ein zuvor beschriebenes Core. In diesem Fall stellen die von dem Core unterschiedlichen Bestandteile der Windel das Substrat des Verbundes dar. Im allgemeinen umfasst ein als Windel eingesetzter Verbund
15 eine wasserundurchlässige Unterschicht, eine wasserdurchlässige, vorzugsweise hydrophobe, Oberschicht und eine das wasserabsorbierende Polymer beinhaltende Schicht, die zwischen der Unterschicht und der Oberschicht angeordnet ist. Diese das wasserabsorbierende Polymer beinhaltende Schicht ist vorzugsweise ein zuvor beschriebenes Core. Die Unterschicht kann alle dem Fachmann bekannten
20 Materialien aufweisen, wobei Polyethylen oder Polypropylen bevorzugt sind. Die Oberschicht kann gleichfalls alle dem Fachmann bekannten und geeigneten Materialien enthalten, wobei Polyester, Polyolefine, Viskose und dergleichen bevorzugt sind, die eine so poröse Schicht ergeben, die einen ausreichenden Flüssigkeitsdurchlass der Oberschicht sicherstellen. In diesem Zusammenhang
25 wird auf die Offenbarung in US 5,061,295, US Re. 26,151, US 3,592,194, US 3,489,148 sowie US 3,860,003 verwiesen. Diese Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Verbunds,
30 wobei ein erfindungsgemäßes wasserabsorbierendes Polymer und ein Substrat

und ggf. ein geeignetes Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden. Das in Kontakt bringen erfolgt vorzugsweise durch Wetlaid- und Airlaid-Verfahren, Kompaktieren, Extrudieren und Mischen.

- 5 Zudem betrifft die Erfindung ein Verbund, der durch das vorstehende Verfahren erhältlich ist.

10 Ferner betrifft die Erfindung chemische Produkte, vorzugsweise Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, Träger für pflanzen- und pilzwachstumsregulierende Mittel, Zusätze für Baustoffe, Verpackungsmaterialien und Bodenzusätze, die das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Polymer oder den vorstehend beschriebenen Verbund beinhalten.

15 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymers oder des zuvor beschriebenen Verbundes in chemischen Produkten, vorzugsweise in Schäumen, Formkörpern, Fasern, Folien, Filmen, Kabeln, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden
20 Hygieneartikeln, Trägern für pflanzen- und pilzwachstumsregulierende Mittel, Zusätzen für Baustoffe, Verpackungsmaterialien, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen oder in Bodenzusätzen.

25 Gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren, der erfindungsgemäßen oxidierten Kohlenwasserstoffe, der erfindungsgemäßen Polymere sowie der erfindungsgemäßen Verwendungen ist es bevorzugt, dass die nur mit einer Untergrenze angegebenen Werte von erfindungsgemäßen Merkmalen eine Obergrenze besitzen, die das 20-fache, vorzugsweise das 10-fache und besonders bevorzugt das 5-fache des am meisten
30 bevorzugten Wertes der Untergrenze besitzen.

Die Erfindung wird nun anhand von Testmethoden und nicht limitierenden Beispielen näher erläutert.

TESTMETHODEN

5

GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON PRODUKTEN IN DER GASPHASE

Die gaschromatographische Analyse von Produkten in der Gasphase wurde mit einem *Shimazu GC 14b*-Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Die zu untersuchende Gasphase bestand im wesentlichen aus den Gasen Propylen, O₂, N₂, CO₂, CO sowie aus den flüchtigen Komponenten der flüssigen Phase. Eine optimale Trennung der einzelnen gasförmigen Komponenten wurde durch folgende Kombination von Geräteparametern ermöglicht:

15

Trennsäulen	Porapak® Q der Firma SUPELCO, Bellefonte, PA, USA (Außendurchmesser: 1/8 inch, Länge der Säule zur Vortrennung: 0,4 m, Länge der Porapak® Q-Säule: 2.0 m, 80/100 mesh)
Hauptsäule	Carboxen 1000 der Firma CS-CHROMATOGRAPHIE-SERVICE GmbH, Langerwehe (Außendurchmesser: 1/8 inch, Länge der Säule: 5m, 80/100 mesh)
Trärgas	Helium
Trärgasströmungsgeschwindigkeit	30 ml/min
Volumen der Probenschleife	100 µl
Temperaturprogramm	8 min. bei 35°C, mit 15°C/min. bis auf 160°C erwärmt, anschließend 4.7 min. bei 160°C gehalten.

GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON PRODUKTEN IN DER FLÜSSIGEN PHASE

Die Analyse der flüssigen Phase wurde mit einem Gaschromatographen HP 5890 Serie II, der mit einer FFAP-Kapillarsäule der Firma J&W SCIENTIFIC, Palo Alto, California, USA, ausgerüstet ist, durchgeführt. Als Standard diente Cyclohexanon. Die FFAP-Säule wies folgende Merkmale auf: DB-FFAP, enge Bohrung, Innendurchmesser 0.25 mm, Länge 30 m, Film 0.25 µm.

10 BESTIMMUNG DER PROPYLENKONVERTIERUNG

Am Ende der Oxidationsreaktion wird im Gasraum mittels gaschromatischer Analyse die Menge des nicht umgesetzten Propylens bestimmt (Propylen(gas)). Die Propylenkonvertierung [%] ist wie folgt definiert:

15

$$\text{Propylenkonvertierung [\%]} = 100 \times \left\{ \frac{\text{Propylen(ein) [mmol]} - \text{Propylen(gas) [mmol]}}{\text{Propylen(ein) [mmol]}} \right\}$$

Dabei ist mmol Propylen(ein) die molare Menge des zu Beginn eingesetzten Propylens.

20

BESTIMMUNG DER SELEKTIVITÄT DER OXIDATIONSREAKTION

25 Am Ende der Oxidationsreaktion wird im Gasraum oder in der flüssigen Phase die Menge der einzelnen Oxidationsprodukte mittels gaschromatischer Analyse bestimmt. Die Menge des reagierten Propylens ergibt sich anhand der vorstehend definierten Propylenkonvertierung. Die Selektivität [%] ist wie folgt definiert:

$$\text{Selektivität [\%]} = 100 \times \left\{ \frac{\text{Menge der betreffende Komponente [mmol]}}{\text{Menge Propylen(reagiert) [mmol]}} \right\}$$

BESTIMMUNG DES SKL-WERTES

5

Am Ende der Oxidationsreaktion wird im Gasraum oder in der flüssigen Phase die Menge der einzelnen Oxidationsprodukte mittels gaschromatischer Analyse bestimmt. Der SKL-Wert des Palladiumkomplexes im Hinblick auf die einzelnen Oxidationsprodukte ist wie folgt definiert:

10

$$\text{SKL - Wert [g/g}_{\text{Pd}}/\text{h}] = 100 \times \left\{ \frac{\text{Menge der betreffende Komponente [g]}}{\text{Menge des Palladiums [g] \cdot Zeit [h]}} \right\}$$

BEISPIELE

Um die Herstellung hochexplosiver Mischungen im Autoklaven aus Sicherheitsgründen zu vermeiden, variiert der relative Anteil an Propylen und Sauerstoff je nach Wahl des eingesetzten Lösungsmittels. Ein hoher molarer Anteil an Propylen im Vergleich zur Luft wird verwendet, wenn Diglyme oder eine Mischung aus Wasser und Diglyme eingesetzt wird, da Propylen sehr gut in Diglyme löslich ist.

10 Im Allgemeinen wird der Autoklav mit einer solchen Menge Propylen beschickt, dass der Druck im Inneren des Autoklaven bei etwa 4.5 bar liegt. Anschließend wird Luft zugeführt, bis sich im Inneren des Autoklaven ein Gesamtdruck von etwa 18 bar einstellt. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente 1 bis 8 sowie 9 bis 12 sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Alle in den folgenden Beispielen eingesetzten Verbindungen stammen, wenn nicht anders angegeben, von der Firma *Acros*, Belgien.

20

Beispiel 1:

100 ml einer 1:1 Mischung aus Wasser und Diglyme wird als flüssige Phase verwendet. 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) und 0,053 g festes o-Phenanthrolin werden in der Wasser/Diglyme-Mischung gelöst und es wird mit 0,1 N wässriger NaOH-Lösung ein pH-Wert von 9 eingestellt. Die so erhaltene Lösung wird anschließend in einen Autoklaven aus nichtrostendem Stahl mit einer Kapazität von 312 ml eingefüllt (Rührautoklav mit einem beheizbaren Mantel und einer magnetischen Kupplung für den Rührer von *Büchi Glas*, Uster: 300 ml, max. 60 bar, max. 220°C). Der Autoklav wird verschlossen und einige Male mit Helium

(Reinheit 99,999%, *Messer*, Griesheim) unter kräftigem Rühren (Rührer Eurostar digital IKA, 1000 UpM) gespült. Anschließend werden 1,71 g (40,7 mmol) Propylen und 3,46 g (119,8 mmol) synthetische Luft (Mischung aus N₂ (Reinheit 99,999%) und O₂ (Reinheit 99,999%) im Verhältnis 79,5 : 20,5, *Messer*, Griesheim) eingelegt, wobei ein Druck von 17,8 bar im Inneren des Autoklaven erzeugt wurde (bestimmt durch einen elektronischen Drucksensor von *Wika und Setra*, Klingenberg). Der Reaktor wird dann auf eine Temperatur von 80°C (bestimmt durch einen *Haake*[®] DC50/B3-Thermostaten mit externer Temperaturkontrolle mittels eines Pt-100-Thermofühlers und einem Siliconölbad) aufgeheizt. Nach 180 min. wird die Gasphase herausgelassen und in einen 10l-Gasbeutel (*Linde*, Wiesbaden) überführt, um die Reaktion zu stoppen, während die Temperatur im Reaktor bei 80°C gehalten wird. Der Autoklav wird einige Mal mit Helium gespült, um in der flüssigen Phase gelösten Sauerstoff und nicht reagiertes Propylen zu sammeln. Das Helium, welches zum Spülen verwendet wurde, wird ebenfalls in den Gasbeutel überführt. Anschließend lässt man den Autoklaven auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt die flüssige Phase. Der Autoklav wird anschließend mit Wasser ausgewaschen und dieses Waschwasser wird mit der wässrigen Phase vereinigt. Sowohl die mit dem Waschwasser verdünnte wässrige Phase als auch die Gasphase werden anschließend gaschromatographisch untersucht. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 2:

25

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 0,083 g Pd(O₂CCF₃)₂ (0,25 mmol) und 0,134 g festes Bathophen-SO₃ (0,25 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Der pH-Wert wird auf 8,4 eingestellt und die Reaktion nach 120 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 1 dargestellt.

30

Beispiel 3:

Die Vorgehensweise von Beispiel 2 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment als flüssige Phase ausschließlich Wasser verwendet wird. Der pH-Wert wird auf 9
5 eingestellt und die Reaktion nach 180 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 4:

10

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 0,083 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,25 mmol) und 0,039 g festes 2,2'-Dipyridyl (0,25 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Der pH-Wert wird auf 3,4 eingestellt und die
15 Reaktion nach 180 Minuten beendet. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Dauer [min.] / T [°C]	Propylen- Konvertierung [%]	SKL-Wert für die Aceton-Synthese [g/g _{Pd} /h]	Selektivität der Aceton-Synthese [%]
1	180 / 80	59	4,21	64
2	120 / 80	70	17,5	83
3	180 / 80	39	11,4	72
4	180 / 80	62	21,6	68

Beispiel 5 (Vergleich):

20

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml Wasser als flüssige Phase und 0,114 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (0,5 mmol) als

Katalysator eingesetzt werden. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 1,71 g (40,7 mmol) Propylen und 3,46 g (119,8 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 17,8 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 4 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt und nach 181 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 6:

10

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml Wasser als flüssige Phase und 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 1,71 g (40,7 mmol) Propylen und 3,46 g (119,8 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 17,8 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 3,5 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt und nach 192 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt.

20

Beispiel 7 (Vergleich):

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml Diglyme als flüssige Phase und 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 8,11 g (192,7 mmol) Propylen und 3,01 g (104,4 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 18 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der Autoklav wurde auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Nach 83 Minuten konnte keine Reaktion beobachtet werden.

30

Beispiel 8:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml einer 1:1 Mischung (bezogen auf das jeweilige Volumen) aus Wasser und Diglyme als flüssige Phase und 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 2,23 g (53,4 mmol) Propylen und 3,46 g (119,8 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 18 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 3,5 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt und nach 190 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 9:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml einer 3:1 Mischung aus Wasser und Diglyme (bezogen auf das jeweilige Volumen) als flüssige Phase und 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 2,09 g (49,7 mmol) Propylen und 3,42 g (118,6 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 18,2 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 3,5 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt und nach 172 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt.

25

Beispiel 10:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment als flüssige Phase 100 ml Wasser und 0,939 g (7 mmol) Diglyme und als Katalysator 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) eingesetzt werden. Nach dem Spülen

mit Stickstoff werden 1,93 g (45,9 mmol) Propylen und 3,38 g (116,8 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 18,1 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 3,2 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt und nach 173 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt. Aus den Ergebnissen dieses Experimentes geht hervor, dass auch geringe Mengen Diglyme in der flüssigen Phase eine selektive Oxidation des Propylens zur Acrylsäure ermöglichen.

10 Beispiel 11:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml einer 1:1 Mischung (bezogen auf das jeweilige Volumen) aus Wasser und Diglyme als flüssige Phase und 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 2,10 g (49,4 mmol) Propylen und 3,43 g (119,0 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 17,7 bar im Inneren des Autoklaven erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 7,5 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt und nach 170 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 12:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei in diesem Experiment 100 ml einer 1:1 Mischung (bezogen auf das jeweilige Volumen) aus Wasser und Diglyme als flüssige Phase und 0,167 g $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (0,5 mmol) als Katalysator eingesetzt werden. Zusätzlich wurden 0,5 mmol Natriumacetat zugesetzt. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 2,26 g (53,7 mmol) Propylen und 3,43 g (119,0 mmol) Luft zugesetzt, wobei ein Druck von 18 bar im Inneren des Autoklaven

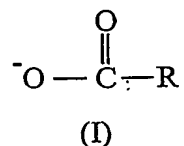
erhalten wurde. Der pH-Wert wurde auf 3,6 eingestellt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt und nach 150 Minuten gestoppt. Die Selektivität der Reaktion ist in Tabelle 2 dargestellt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Experimente 8 und 12 geht hervor, dass der Zusatz von Natriumacetat den katalytischen Nutzwert des Palladiumkomplexes umfassend Liganden der Formel (I) sowie die Selektivität der Oxidation des Propylens zur Acrylsäure erhöht.

Tabelle 2

Beispiel	Dauer [min.] / T [°C]	Propylen- Konvertierung [%]	SKL-Wert für die Acrylsäure-Synthese [g/g _{Pd} /h]	Selektivität der Acrylsäure-Synthese [%]
5	181/80	17.1	0.2	6.1
6	192/80	22.4	1.2	31.8
7	83/80	-	-	-
8	190/80	24.2	2.9	53
9	172/80	26.2	2.9	48
10	173/80	25.9	1.6	29
11	170/60	21.6	1.6	30
12	150/100	28.3	3.2	40

PATENTANSPRÜCHE

1. Ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, ein sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, ein
5 Palladiumkomplex als Katalysator umfassend einen Liganden der Formel (I)



10 worin R ein gesättigter, halogenerter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen Atomen ist,

und gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer flüssigen Phase basierend auf

- (α1) 10 bis 100 Gew.-% eines protischen, polaren Lösungsmittels sowie
15 (α2) 0 bis 90 Gew.-% eines aprotischen, polaren Lösungsmittels, wobei die
Summe der Komponenten (α1) und (α2) 100 Gew.-% beträgt,

20 bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C und einem Druck in einem Bereich von 1 bis 200 bar miteinander in Kontakt gebracht werden, so dass eine flüssige Phase beinhaltend sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe erhalten wird.

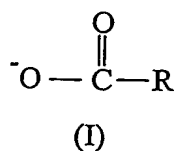
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Rest R ein Trifluormethylrest ist.
- 25 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das sauerstoffhaltige Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus O₂, H₂O₂ und N₂O.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die flüssige Phase eine Mischung aus Wasser und Diglyme ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der ungesättigte Kohlenwasserstoff Propylen ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Palladiumkomplex, bevor er die Oxidation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes katalysiert, zunächst durch Reduktion aktiviert wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Palladiumkomplex neben dem Liganden der Formel (I) einen organischen Liganden ($X \cap Y$) umfasst, welcher mindestens zwei Atome X und Y der III., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems aufweist, wobei dieser Ligand über mindestens eines dieser beiden Atome X und Y an Palladium koordiniert werden kann und wobei mindestens eines dieser Atome Bestandteil eines heterocyclischen, aromatischen Ringsystems ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der organische Ligand ($X \cap Y$) über die beiden Atome X und Y als zweizähniger Ligand an Palladium koordiniert werden kann.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der organische Ligand ($X \cap Y$) p-Bathophen-sulfonat oder 2,2'-Bipyridyl ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Hilfsstoff Essigsäure oder ein Salz der Essigsäure eingesetzt wird.

11. Oxidierte Kohlenwasserstoffe erhältlich durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
12. Verwendung der Essigsäure oder eines Salzes der Essigsäure als Hilfsstoff
5 in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6
(δ1) zur Erhöhung des katalytischen Nutzwertes des Palladiumkomplexes bei der Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, oder
(δ2) zur Erhöhung der Selektivität der Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.
10
13. Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserabsorbierender Polymere, wobei in einer flüssigen Phase, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die als sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoff enthaltene α,β -ungesättigte Carbonsäure polymerisiert
15 wird und das so erhaltene wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymer anschließend gegebenenfalls getrocknet und zerkleinert wird.
14. Wasserlösliche oder wasserabsorbierende Polymere erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 13.
20
15. Verwendung der oxidierten Kohlenwasserstoffe nach Anspruch 11 oder der wasserlöslichen oder wasserabsorbierenden Polymere nach Anspruch 14 in chemischen Produkten.
- 25 16. Chemische Produkte beinhaltend die oxidierten Kohlenwasserstoffe gemäß Anspruch 11 oder die wasserlöslichen oder wasserabsorbierenden Polymere nach Anspruch 14.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, ein sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, ein Palladiumkomplex als Katalysator umfassend einen Liganden der Formel (I)



worin R ein gesättigter, halogenerter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen Atomen ist,

und gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer flüssigen Phase basierend auf
(α1) 10 bis 100 Gew.-% eines protischen, polaren Lösungsmittels sowie
(α2) 0 bis 90 Gew.-% eines aprotischen, polaren Lösungsmittels, wobei die Summe der Komponenten (α1) und (α2) 100 Gew.-% beträgt,

bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C und einem Druck in einem Bereich von 1 bis 200 bar miteinander in Kontakt gebracht werden, so dass eine flüssige Phase beinhaltend sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe erhalten wird.